

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-137962
(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl. C08G 18/65
C08J 5/04
C08K 7/02
C08L 75/04

(21)Application number : 2001-333973 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD
(22)Date of filing : 31.10.2001 (72)Inventor : HAYASHI NORIYA
HAYASHI SHUNICHI
MIWA NORIO
NOHARA TOSHIKATSU

(54) MATRIX RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED PLASTIC AND METHOD FOR PRODUCING FIBER-REINFORCED PLASTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fiber-reinforced plastic (FRP) molded form incorporated with reinforcing fibers in high density and having high mechanical strength and properties such as inflatableness through developing a thermosetting resin with extended pot life.

SOLUTION: The one objective matrix resin composition for fiber-reinforced plastics comprises a bifunctional or trifunctional liquid diisocyanate, a bifunctional polyol and an active hydrogen group-containing bifunctional chain extender in the functional group-based molar ratio of (5.0-1.0):1.0:(4.0-0). The other objective method for producing the fiber-reinforced plastic molded form comprises impregnating a fibrous material with the resin composition followed by curing the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-137962

(P2003-137962A)

(43)公開日 平成15年5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

C 08 G 18/65
C 08 J 5/04
C 08 K 7/02
C 08 L 75/04

識別記号

C F F

F I

C 08 G 18/65
C 08 J 5/04
C 08 K 7/02
C 08 L 75/04

テ-マ-コ-ト⁸ (参考)

Z 4 F 0 7 2
C F F 4 J 0 0 2
4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号

特願2001-333973(P2001-333973)

(22)出願日

平成13年10月31日 (2001.10.31)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 林 宣也

愛知県名古屋市中村区岩塙町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(72)発明者 林 俊一

愛知県名古屋市中村区岩塙町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(74)代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 繊維強化プラスチック用マトリクス樹脂組成物及び繊維強化型プラスチックの製造方法

(57)【要約】

【課題】 可使時間を延長した熱硬化性樹脂を開発し、FRP成型体の製造において、繊維を密に含有して優れた強度およびインフレータブル性等の特性を有する成形体を提供する。

【解決手段】 2官能もしくは3官能の液状ジイソシアネートと、2官能のポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、ジイソシアネート:ポリオール:鎖延長剤=5.0~1.0:1.0:4.0~0を含むことを特徴とする繊維強化プラスチック用マトリクス樹脂組成物、並びに、該樹脂組成物に、繊維材料を含浸した後、硬化させる繊維強化型プラスチックの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2官能もしくは3官能の液状ジイソシアネートと、2官能のポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=5.0～1.0:1.0:4.0～0を含むことを特徴とする繊維強化プラスチック用マトリクス樹脂組成物。

【請求項2】 2官能もしくは3官能の液状ジイソシアネートと、2官能のポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=5.0～1.0:1.0:4.0～0にて調製したマトリクス樹脂組成物に、繊維材料を含浸した後、硬化させることを特徴とする繊維強化型プラスチックの製造方法。

【請求項3】 前記ポリオールが、ポリプロピレングリコールを50重量%以上含むことを特徴とする請求項2に記載の繊維強化型プラスチックの製造方法。

【請求項4】 前記含浸後に繊維材料を、少なくとも2以上積層させて相互に密着させて加圧し、多層構造の積層体として硬化させることを特徴とする請求項3に記載の繊維強化型プラスチックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維強化プラスチック用マトリクス樹脂組成物および繊維強化型プラスチックの製造方法に関し、特に、繊維強化プラスチック(FRP)や炭素繊維強化プラスチック(CFRP:以下、FRPに含めることもある)による板状あるいは円筒状のインフレータブル性を有する繊維強化型プラスチックの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 宇宙空間などへ材料を持ち出して構造物を組み立てるには、運搬中における構造物の体積を出来るだけ小さくする必要がある。例えば人工衛星や宇宙構造物では、太陽電池用のパネル等の大型の装置が取り付けられるが、地上からの運搬時には小型化しておくことが要求される。そして、運搬時には折り畳んであったものを、衛星軌道などの宇宙空間では使用状態である所定形状に展開する。このような運搬時にはコンパクトに圧縮可能であって、使用時には所定形状に展開可能な膨張性や展開性を有する材料特性を、いわゆるインフレータブル性という。このようなインフレータブル性を有することは、地上構造物に用いる材料特性としても当然に重要なものであり、インフレータブル性材料を用いれば、運搬車両等に積載される際にはコンパクトに収納可能(容積が小さくなる)であり、組立や建設を行う現場での使用時には所定形状に展開できる。

【0003】 インフレータブル性を有する構造物には、ジョイント部の折り畳み等による機械的作用によるものと、加熱して元の形状に復する材料特性的作用によるも

のがある。従来のインフレータブル性は、機械的な構造によるものが多く、ジョイント部分で折り畳むような様であった。よって、使用時には何らかの力を加えて、所定形状に展開することが必要であった。また構造上、展開時に故障や事故等のトラブルが起きかねないという問題があった。

【0004】 一方これまで、材料特性的作用によるインフレータブル性を有する構造物について幾つかの研究がなされてきた。インフレータブル性を有する材料を大型構造物に使用するには、ある程度の強度を有する硬質化した材料であることも必要である。強度を有する硬質化した高分子材料としては、繊維強化プラスチック(FRP)や炭素繊維強化プラスチック(CFRP)等が好適に挙げられ、インフレータブル性を付与するには、形状記憶ポリマーを用いて、内部に繊維材料を含有するようなFRPが考えられる。

【0005】 形状記憶ポリマーとは、通常のポリマーの中にあって、成形形状と変形形状とを熱による温度操作で使い分けることのできる樹脂である。この樹脂を用いた形状記憶ポリマー成形体は、ポリマーのガラス転移点以上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持した状態でガラス転移点(Tg)以下まで冷却することにより、変形形状を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復するもので、温度操作により変形形状と成形形状を使い分けることのできるものである。

【0006】 一方、一般にFRPとは、連続繊維材料を含んでなる繊維強化型プラスチックであり、硬さはセラミック並で、金属並の強度があり、重さは鉄の約1/5程度で、弾性率は鉄の約3～4倍程度と優れる。このようなFRP、特にCFRPにおいては、その断面積中にどれだけ繊維と樹脂を密に詰めることができるかが、従来からの重要な研究課題であった。FRPでは繊維の割合が強度を決定するので、繊維割合を増加すれば強度には優れるが、板状等の成形体形状にするには、相互の繊維を接着させる意味からも樹脂が必要である。そして、FRPに用いる繊維の織り方、撚り方によつても、いろいろな種類があり、例えばクロス(布)では幅10m位のものを用いることも可能であり、大型構造物用の板やパイプ等に利用できる。

【0007】 このようなFRPの製造において、繊維材料に樹脂を含浸させる必要があるが、熱可塑性樹脂よりも熱硬化性樹脂のほうが含浸性に優れる。このため、熱硬化性樹脂であれば通常粘度が低いために目の細かいFRPが製造可能であり、高い強度を保持できるが、熱可塑性樹脂では、軟化して構造を保つのが容易でない。しかしながら、従来、形状記憶性を有する熱硬化性樹脂を用いてFRPを製造しようとすると、例えば二液硬化型の樹脂の場合、混合とともに速やかに硬化してしまい、含浸などの操作の時間(可使時間)を確保できないとい

う問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題点に鑑み、可使時間を延長した形状記憶性を有する熱硬化性樹脂を開発するとともに、FRP成型体の製造において、纖維を密に含有して優れた強度およびインフレータブル性等の特性を有する成形体を製造する方法を開発すべく、鋭意検討した。その結果、本発明者らは、特定のポリオール成分を用いた形状記憶ポリマーに、纖維材料を含浸させて得られる纖維強化型プラスチックによって、かかる問題点が解決されることを見い出した。本発明は、かかる見地より完成されたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、2官能もしくは3官能の液状ジイソシアネートと、2官能のポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=5.0～1.0:1.0:4.0～0を含むことを特徴とする纖維強化プラスチック用マトリクス樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、2官能もしくは3官能の液状ジイソシアネートと、2官能のポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=5.0～1.0:1.0:4.0～0にて調製したマトリクス樹脂組成物に、纖維材料を含浸した後、硬化させることを特徴とする纖維強化型プラスチックの製造方法を提供するものである。ここで前記ポリオールは、ポリプロピレンギリコールを通常50重量%以上好ましくは70重量%以上含むのがよい。他に含まれるポリオール成分としては、加水分解が懸念されないエーテル系であって、分子設計的に高T_g化が可能な芳香族系もしくは脂肪族側鎖系が好ましい。また本発明は、前記含浸後に纖維材料を、少なくとも2以上積層させて相互に密着させて加圧し、多層構造の積層体として硬化させる纖維強化型プラスチックの製造方法を提供するものである。

【0010】本発明のFRPは纖維材料を内在させたまま、形状記憶ポリマーである樹脂組成物によって圧縮固定してあるので、インフレータブル性を有して、熱を加えることによって第2の形状をとることができる。このような2以上の形状及びその形状における物性を使い分けることにより、本発明のFRPを種々の用途に適用することができる。特に、ポリマーのガラス転移点を室温付近に設定した場合については、簡易な加熱手段を用いて、隨時簡単に変形固定、展開、膨張させることができる。以下、本発明の纖維強化プラスチックに用いられる樹脂組成物とともに、纖維強化プラスチックの製造方法について説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の纖維強化型プラスチックは、2官能もしくは3官能の液状ジイソシアネートと、

2官能のポリオールと、活性水素基を含む2官能の鎖延長剤とを官能基のモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=5.0～1.0:1.0:4.0～0にて調製したマトリクス樹脂組成物に、纖維材料を含浸した後、硬化させる。ここでは先ず、本発明の纖維強化プラスチック用マトリクス樹脂組成物について説明する。本発明における樹脂組成物の混合比は、官能基のモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=5.0～1.0:1.0:4.0～0、好ましくは3.0～1.2:1.0:2.0～0.2、さらに好ましくは2.0～1.3:1.0:1.0～0.3である。

【0012】本発明で用いられる樹脂組成物の特性としては、纖維材料を十分に浸透させるために、初期の含浸性が必要であると同時に、一定以上の可使時間の長さが必要である。樹脂組成物は、強化纖維への含浸性を考慮すると、粘弾性測定による樹脂組成物の粘度は1000cps以下であることが好ましい。また、纖維材料への樹脂組成物の十分な含浸時間を確保して密なFRP成型体を得るには、可使時間が30分以上好ましくは60分以上であるのがよい。ここでの可使時間は、樹脂組成物の粘度の立ち上がり時間として例えば1000cpsになるまでの時間である。さらに、インフレータブル機能を発現させるためには、形状記憶性を保持する観点から、樹脂組成物のT_gは通常50～70℃好ましくは55～60℃程度であることが望ましい。

【0013】本発明の樹脂組成物に使用可能な原料を次に例示するが、これらに限定されるものではない。まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式でOCN-R-NCOと表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2,4-トリエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0014】2官能のポリオールの例としては、一般式でHO-R'-OHと表記することができ、R'にはベンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに対して2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物などが挙げられ、具体的には、ポリプロピレンギリコール、1,4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンギリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げができる。本発明においては上記ポリオールの中で、加水分解が懸念されないエーテル系であって、分子設計的に高T_g化が可能な芳香族系もしくは脂肪族側鎖系が好ましい。特に上記化合物中では、ポリプロピレンギリコールが好ましく、ポリオール成分中のモノマーとして通常50重量%以上好ましくは70重量%以上さらに好ましくは90重量%以上含むのがよい。ポリオールの分子量については特に限

定されないが、好ましくは100以下、さらに好ましくは65以下のが用いられる。ポリオールが必要以上に高分子量になると、低Tgになるので好ましくない。

【0015】活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式で $HO-R''-OH$ で表記することができ、R''には $(CH_2)_n$ 基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタングリコール、ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。このような鎖延長剤は、樹脂組成物の中でTg調整剤の役割を有するものであり、特に高Tgを維持するのに用いられる。

【0016】上記の樹脂組成物に硬化可能な範囲で添加することのできる添加剤としては、各種フィラー、有機成分、反応性希釈剤等の慣用される添加剤を一種以上添加することができる。

【0017】纖維材料については、有機材料による纖維に限定されるものではなく、ガラス纖維等の無機纖維や炭素纖維を用いることができる。具体的には、例えば炭素纖維、アラミド纖維などが好適である。纖維組織も限定されないが、例えばタテ糸とヨコ糸からなる平織りの素材が挙げられ、厚さは例えば0.1~1.0mmの範囲のもののが用いられる。また、本発明の纖維強化型プラスチックには、上記マトリクス樹脂組成物および纖維材料以外に、補強用纖維や色素等が含まれていても良く、それらの量比は特に限定されるものではない。

【0018】本発明の製造方法により得られる纖維強化型プラスチックについては、その組成比は特に限定されるものではないが、纖維材料の体積含有率が通常10~70体積%、好ましくは20~60体積%、更に好ましくは20~55体積%の割合で含まれることがよい。ここでFRP中の纖維材料の理論体積は、単位面積当たりの纖維材料重量に積層枚数を考慮した値を、纖維材料の密度で割った値として計算できる。纖維材料が10体積%未満では纖維材料による強度が十分に発揮されないので好ましくなく、纖維材料が70体積%を越えると難成形性で、樹脂の含浸が不十分となって良品を得ることが難しい。又、纖維材料が60体積%を越えると樹脂組成物によるインフレータブル性が十分に発揮されにくくなる。上記体積含有率の範囲内においては、纖維材料の組成比を多くした場合、得られる成形体は強度が高くなり、一方、樹脂を多く配合した場合、成形体に熱を加えた際に素速い展開や復元が可能となる。

【0019】次に、本発明の纖維強化型プラスチックを製造する工程について、その一例を説明するが、これに限定されるものではなく、様々なFRP成形法の利用が可能である。本発明の樹脂組成物の各材料は、樹脂槽中に投入されて混合・調製されてもよいし、あるいは、事

前に他の容器等で調製されてから樹脂槽中に投入されてもよい。その樹脂槽中に、上記纖維材料を入れて含浸する。含浸する時間は、樹脂組成や纖維材料の種類等によって任意に定められるが、本発明の樹脂組成物では、可使時間が30分以上確保されることから、この可使時間の範囲内で十分な纖維内への樹脂の浸透が可能な時間、含浸が行われる。

【0020】含浸後、FRPの硬化工程では、纖維と樹脂とに完全な形状を付与して、圧力を相当に加えた状態で、温度を徐々に上昇させることができが好ましい。急激に温度を上昇させてしまうと、纖維が密に詰まらずに、得られるFRP成形体が粗密な成型体になってしまう場合があるからである。したがって、高密度のFRPを製造するには、徐々に温度上昇させていくような、慎重な温度制御が望ましい。纖維材料は、クロス、マットまたはテープ等の状態として引き取り、樹脂組成物で満たされた樹脂槽中に通すことによって行うこともできる。なお、樹脂槽に含浸させる方法の他、樹脂組成物を上側もしくは下側から噴き付ける方法なども、適宜採用することができる。

【0021】また、多層構造の積層体を成形する場合には、含浸後の纖維材料をプレスする手前で2以上積層させて、相互に密着させる。重ね合わせて厚さを調整してから、この複数枚のクロス等の纖維材料を、加圧機構に通して、硬化させる。この際、必要に応じて、連続的に硬化工程を経ることも可能である。

【0022】硬化にあたり、熱プレスする際の温度は通常60~180℃まで上昇させる。圧力は通常0~20kgf/mm²程度である。また、後硬化処理工程として温度を調整し、熱による歪みを解放して取り除くためにポストキュアすることもできる。この際、成形したとき以上の熱を加えることが好ましい。最後に、切断工程を経て、得られた成形体を検査する。

【0023】以上、本発明の実施の形態につき述べたが、本発明は既述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変形及び変更を加え得るものである。以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものでない。

【0024】

【実施例】実施例1

FRPの物性特性に影響を与える因子としてFRPの積層構成があり、対象構造物の要求に合わせて積層構成は多様なものとなる。インフレータブルFRPにおいては、FRPとしての基本物性に加え、インフレータブル性を有することが重要な特性となるが、これには樹脂特性や纖維材料の特性に加え、樹脂含有率、FRPに厚さ、纖維の配向等、FRP積層構成も大きく影響する。従って、一般的な炭素纖維布(CFクロス)と2液硬化タイプの形状記憶ポリマーを用いて、熱プレスにてFR

Pを成形し、CFクロス積層数とFRP厚さがインフレータブル性に与える影響を調べた。結果を、下記表1に示す。

| 板厚 | CFクロス1枚 | CFクロス2枚 | CFクロス3枚 |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| 0.5mm | インフレータブル性有り | インフレータブル性有り | インフレータブル性有り |
| 1.0mm | — | インフレータブル性有り | インフレータブル性有り |
| 1.5mm | — | — | インフレータブル性有り |

注) CFクロス: PYROFL TR 1120M(三菱レーヨン株)平織、厚さ0.17mm

【0026】表1から、FRPの厚みを0.5mm, 1.0mm, 1.5mmに変化させた場合、および、積層するCFクロスを1枚、2枚、3枚と変えた場合の全てにおいて、インフレータブル性を有することがわかった。

【0027】実施例2

本発明の樹脂組成物として用いることが可能な2液硬化型ポリウレタン樹脂は、NCO基を有するイソシアネートと、OH基を有するポリオール(長鎖)と、鎖延長剤(短鎖)とから構成されている。2液硬化型樹脂のモノマーとしては、常温で液体であることが必要であり、その上でTgの制御、反応性等を考慮する必要がある。そして本発明では、樹脂組成物の初期含浸性を確保して、十分な可使時間を得るために、上記各成分の内、硬化剤であるポリオール成分について、検討する必要がある。

【0028】ポリオール成分としては、脂肪族エステル系化合物(ポリカプロラクトンジオール:PCL500)と比較して、芳香族系化合物として2官能性ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(BPX800)、脂肪族系化合物として2官能性ポリエチレングリコール(PEG300)、脂肪族側鎖系化合物として2官能性ポリプロピレングリコール(PPG400)、のそれぞれを単独で用いた場合について、硬化物のTgおよび動的粘弹性について測定した。硬化物のTgの結果を、表2に示す。

【0029】

【表2】

| ポリオールモノマー | Tg(℃) |
|-----------|-------|
| PPG400 | 42.8 |
| PEG300 | 38.4 |
| BPX800 | 35.2 |
| PCL500 | 15.7 |

【0030】Tgについては、エステル系化合物(PCL500)と比較すると、他の化合物が高Tgであることが確認された。また、動的粘弹性の測定においては、上記したいずれの化合物においても30~50℃の範囲で、弾性率(Pa)が大きく変化する同様の結果が得られた。

【0031】次に、上記4種のポリオールモノマーにつ

$$MD1/PPG400/1, 4BG=1.55/1.00/0.50 \text{ (官能基比)}$$

$$=117.7/100/11.25 \text{ (重量比)}$$

からなるサンプル(1TP)と、2枚のCFクロスからなるサンプル(2TP)を作製した。

この組成物は、イソシアネート成分(主剤)とポリオール成分(硬化剤)を混合することで反応硬化し、樹脂化する。繊維材料としては、1枚の炭素繊維布(CFクロス)

【0025】

【表1】

いて、25℃環境下、200gのスケールでの2液混合後の溶液粘度の経時変化を測定した。その結果、脂肪族系のPCL500、PEG300は、反応性が高く、溶液粘度の上昇が速かった。それに比べて、脂肪族側鎖系のPPG400および芳香族系のBPX800は、反応性が低く、溶液粘度の上昇が遅いため、30分程度ではほとんど変化しなかった。脂肪族側鎖系のPPG400については約150分程度、芳香族系のBPX800についても約50~60分程度、粘度が低い状態を維持した。但し、芳香族系のBPX800については初期粘度が高いので、CFクロスへの含浸性には劣ると考えられた。

【0032】最後に、上記ポリオールモノマーの内、繊維材料の初期の含浸性が良好であり、一定以上の可使時間の長さを有する、脂肪族側鎖系化合物の2官能性ポリプロピレングリコール(PPG400)について、鎖延長剤による高Tg化について実験した。鎖延長剤としては、1,4-ブタングリコールを用いて、導入割合を変化させてTgの変化を測定した。結果を、下記表3に示す。

【0033】

【表3】

| モル比 | Tg(℃) |
|--------------------|-------|
| PPG400 | 42.8 |
| PPG400/1,4BG=1/0.5 | 57.3 |
| PPG400/1,4BG=1/1 | 63.6 |

【0034】この結果から、ポリオールとして脂肪族側鎖系化合物の2官能性ポリプロピレンを用いた場合に、1,4-ブタングリコールを用いて樹脂組成物の高Tg化が実現できることを確認した。

【0035】実施例3

本実施例においては、本発明のFRPを作製して評価した。イソシアネート成分として液状のカルボジイミド変性4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリオール成分として脂肪族側鎖系化合物の2官能性ポリプロピレングリコール(PPG400)、鎖延長剤として1,4-ブタングリコール(1,4BG)、をそれぞれ用いて、以下の組成比で樹脂組成物を調製した。

$$MD1/PPG400/1, 4BG=1.55/1.00/0.50 \text{ (官能基比)}$$

$$=117.7/100/11.25 \text{ (重量比)}$$

からなるサンプル(1TP)と、2枚のCFクロスからなるサンプル(2TP)を作製した。

【0036】FRPは、熱プレス成形法によって作製し

た。先ず、CFクロスを切り出し、約1mm厚のスペーサー内に設置した。樹脂組成物の主剤と硬化剤は、60°Cで2時間程度、真空脱気してから、室温まで冷却した。その後、イソシアネート成分(MDI)／ポリオール成分(PPG400)／鎖延長剤(1,4BG)=97/103/10の重量比で攪拌混合し、約2分程度で白濁から透明になった。この透明になった樹脂成分をCFクロス上に流し込み、PETフィルムを被せた上からゴムロールで含浸し、気泡を外に押し出した。さらに、アルミ板で挟み、70°Cで約2時間、約1kgf/mm²でプレスした。加圧したままの状態で室温まで冷却し、型から外し、所定寸法に切り出した。

【0037】得られたFRPは、Tg(328K)前後の弾性率変化は約20～40倍程度であり、変形固定が十分可能であることがわかった。なお、樹脂組成物自体の弾性変化は300倍以上であった。次いで、このFRPについて、形状固定性および形状回復性を評価した。ここでは、FRP試験片を358K(Tg+30K)の湯中に約30秒浸漬した後、直ちに恒温槽で35

8Kに加熱した治具に完全にフィットさせた。湯中から治具およびサンプルを取り出し、298K(Tg-30K)の水中に5分間浸漬してから、取り出した。その後、治具からサンプルを外し30秒間静置後、サンプルの形状をトレースした。再度、358Kの湯中に30秒間浸漬してから取り出し、30秒間静置後、サンプルの形状をトレースした。その結果、1TPおよび2TPとともに、形状固定性では99%以上、形状回復性についても約100%と非常に良好であった。

【0038】

【発明の効果】本発明ではマトリクス樹脂組成物を用いることにより、初期の含浸性とともに一定以上の可使時間の長さを確保することができるので、FRP製造の際に繊維材料中に樹脂を十分に浸透させることができる。これによって、十分な強度とともにインフレータブル性を有するFRP成型体を容易に製造できる。そして、FRP成型体は所定の変形形状を探ることができ、簡単な加熱操作により、成形形状に復帰させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 三輪 典生
愛知県名古屋市中村区岩塚町字九反所60番
地の1 中菱エンジニアリング株式会社内
(72)発明者 野原 敏勝
広島県広島市西区横川新町9番12号 中外
テクノス株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA06 AB06 AB09 AB10 AD43
AK05 AK14 AL02 AL12
4J002 CK021 DA026 DL006 FA046
GF00
4J034 BA08 CA01 CA04 CB03 CC01
CC02 CC03 CC12 CD04 DA01
DB03 DB04 DC02 DC42 DC50
DF15 DF16 DF19 DF20 DG01
DG02 DG03 DC04 DG06 HA06
HA07 HB06 HC01 HC02 HC03
HC12 HC52 HC64 HC66 HC67
HC71 MA02 QC03 RA05